

強者の戦略

研伸館・化学科の古谷勇馬です。先週の問題はいかがだったでしょうか。それでは、解答および解説です。

【解答】

- (イ) 基質特異性があり、特定の反応のみを触媒する。
(ロ) 糖タンパク質（ペプチドグリカン）
(ハ) 塩析
(ニ) 変性
(ホ) 24 mg
(ヘ) 1.0×10^2 mg
(ト) 90 %
(チ) $C_{11}H_{22}N_4O_5$
(リ) $CH_2(NH_2)COOH, CH_3CH(NH_2)COOH$
(ヌ) ビウレット反応

【解説】

(イ) 「下線部を参考に」とあるので、基質特異性についてのみ述べるべき。

(ホ) 中和滴定で反応した硫酸の物質量を x mol とすると、

$$x \times 2 = 0.50 \times \frac{17.2}{1000} \quad x = 4.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ゆえに、アンモニアと反応した硫酸の物質量は、

$$0.25 \times \frac{20}{1000} - 4.3 \times 10^{-3} = 0.70 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

アンモニアと硫酸は物質質量比 2:1 で反応するので、求めるアンモニアの質量は、

$$0.70 \times 10^{-3} \times 2 \times 17 = 23.8 \times 10^{-3} \approx 24 \times 10^{-3} \text{ g}$$

(ヘ)

試料中の窒素量は

$$(0.70 \times 10^{-3} \times 2) \times 14 = 19.6 \times 10^{-3} \text{ g}$$

タンパク質中の 19 % が窒素なので、求めるタンパク

質の質量は、

$$19.6 \times \frac{100}{19} = 103... \quad 1.0 \times 10^2 \text{ mg}$$

(ト)

ヒドロキシプロリンは 12.1 mg あり、コラーゲンの質量の 13 % を占めるので、コラーゲンの質量は、

$$12.1 \times \frac{100}{13} \text{ mg である。}$$

したがって、求める割合は、

$$\frac{12.1 \times \frac{100}{13}}{19.6 \times \frac{100}{19}} \times 100 = 90.2... \approx 90 \%$$

(チ)

元素比は

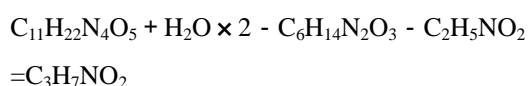
C:H:N:O

$$\begin{aligned} &= \frac{45.5}{12} : \frac{7.6}{10} : \frac{19.3}{14} : \frac{27.6}{16} \\ &= 11 : 22 : 4 : 5 \end{aligned}$$

分子量は 290 より、分子式は $C_{11}H_{22}N_4O_5$

(リ)

問題文中より、トリペプチドを構成するアミノ酸のうち、1 つはグリシン(示性式 $CH_2(NH_2)COOH$)である。3 つのアミノ酸がトリペプチドを形成するとき



示性式は $CH_3CH(NH_2)COOH$ (アラニン) である。

(ヌ)

ビウレット反応はトリペプチド以上のペプチドを検出する。キサントプロテイン反応はベンゼン環をもつアミノ酸を検出する。硫黄の検出反応は含硫アミノ酸を検出する。

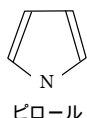
強者の戦略

【考察】

今回は高校化学ではあまりなじみのないコラーゲンを題材とした問題を取り上げましたが、知識問題、計算問題、構造決定と多彩な出題形式が盛り込まれている上、文章も長文ゆえ読解力も要求される問題でした。しかし、入試問題としては標準よりやや上のレベルで、強者の皆様にはほぼ完答していただきたいと思います。

問2で、タンパク質量を求めるため、窒素含量を測定していましたが、これはケルダール法(Kjeldahl method)と呼ばれ、食品に含まれる窒素量などを測定するときによく用いられる方法です。一見すると手順が複雑そうに見えますが、窒素をすべてアンモニアに換えて、それを逆滴定により定量しているだけです。このケルダール法は私も何度かやったことがあります。何を測定していたかという、飼料、そして、何と、糞や尿に含まれる(お食事中の方はすみません・・・)窒素を測定していたのです。先述の通り、窒素量はタンパク質量の指標となります。したがって、飼料中の窒素量と糞中の窒素量の差から、どれだけタンパク質が吸収されたかが分かりますし、さらにここから尿中の窒素量を差し引けば、どれだけ体内にタンパク質が残ったが分かるのです。つまり、タンパク質の代謝が分かる、ということですね。逆滴定の工程を完全なオートメーションでやってくれる機器があり、かなり楽でしたが・・・。

ヒドロキシプロリンの定量法は様々ありますが、一般的な原理はどれも同じで、ヒドロキシプロリンを酸化、脱炭酸して得られるピロールに発色剤を添加してその色の濃さで定量しています(研究室の同期がやっていたのはこの分析です)。



問題文中にもある通り、また、(ト)で求めた値からも分かるように、コラーゲンは特に骨に多く含まれています。骨の主成分といえばリン酸カルシウムですが、もし骨がリン酸カルシウムなどのミネラルの

みからなる組織であれば、弾力性がないため、外力を受けたときに簡単に折れてしまいます。そうならないように、コラーゲン繊維が骨組織内に存在し、弾力性をもたせているのです。また、腱は、コラーゲンが隙間なく集まっているおかげで、強い力に耐えられます。このように、コラーゲンは組織において力学的な強度を与えるのに重要な役割を果たしています。

コラーゲンにはヒドロキシプロリンやヒドロキシリシンといった、コラーゲンに特異的なアミノ酸が含まれています。これらの水酸化されたアミノ酸によってペプチド間で水素結合が可能になり、3重らせん構造が維持できるのです。したがって、水酸化が起こらないと、コラーゲン繊維が正常に形成されません。

ヒドロキシプロリンやヒドロキシリシンの合成に必須である水酸化酵素がはたらくためには、ビタミンCが必須です。したがって、ビタミンC欠乏はコラーゲン繊維の形成異常を介して、骨や血管などの組織の損傷を引き起こします。これがいわゆる壊血病です。

また、ヒドロキシプロリンやヒドロキシリシンはコラーゲンに特異的に存在するため、尿中のヒドロキシプロリンを測定すると、コラーゲンの代謝、すなわち、体内でどのくらいコラーゲンが分解されたかが分かり、骨疾患や肝線維症などの疾病を把握することができます。

さて、入試まで残された時間がわずかとなってきました。この時期になるとなぜか不安になることがあると思いますが、これまで自分がやってきたことが無駄ではないと信じてください。ちゃんとしたことをやってきた人には、ちゃんとした成果がついてきます。皆様の健闘をお祈りします。